

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

DE 3622210 A1

⑯ Aktenz. ichen: P 36 22 210.0
⑯ Anmeldetag: 2. 7. 86
⑯ Offenlegungstag: 7. 1. 88

⑯ Int. Cl. 4:

C 08 G 18/65

C 08 G 18/58

C 08 G 18/38

C 08 L 75/04

C 09 D 3/72

C 09 D 5/34

C 09 D 5/18

// C09K 21/12

DE 3622210 A1

DE 3622210 A1

⑯ Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:

Bonin, Wulf von, Dr., 5090 Leverkusen, DE; Haas, Peter, Dr., 5657 Haan, DE

⑯ Neue Kunstharmassen

Neue Kunstharmassen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch gemeinsame Umsetzung von Polyepoxiden, Polyisocyanaten und sauren Estern von Phosphor enthaltenden Säuren. Die neuen Kunstharmassen können gegebenenfalls Füll- und/oder Zusatzstoffe enthalten und können zur Herstellung von Füllungen, Formteilen, Beschichtungen und Konstruktionselementen für den vorbeugenden Brandschutz verwendet werden.

DE 3622210 A1

Patentansprüche

5 1. Kunstharzmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch gemeinsame Umsetzung von Polyepoxiden, Polyisocyanaten und sauren Estern von Phosphor enthaltenden Säuren.

10 2. Kunstharzmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den sauren Estern Phosphor enthaltender Säuren um Teilester der Orthophosphorsäure, der Polyphosphorsäuren, der Pyrophosphorsäure und/oder der Orthophosphorsäure handelt, deren Alkoholteil sich von aliphatischen, aromatischen und/oder alkylaromatischen Hydroxyverbindungen mit 1 bis 20 C-Atomen ableitet.

15 3. Kunstharzmassen nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Polyepoxiden um Polyglycidylether und/oder -ester und/oder um 1,2-Polyepoxide mit mindestens einem tertiären Stickstoffatom pro Molekül handelt.

4. Kunstharzmassen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Polyisocyanaten um solche der Formel (2) handelt

15 Q(NCO)_m (2)

in der

m für eine Zahl von 2 bis 4, vorzugsweise für 2,0 bis 3,0 und

20 Q für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 C-Atomen,
für einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 C-Atomen,
für einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 C-Atomen oder
für einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15 C-Atomen steht.

25 5. Kunstharzmassen nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Füllstoffe enthalten.

6. Kunstharzmassen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Füllstoffe Aluminiumhydroxid enthalten.

7. Kunstharzmassen nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie Zusatzstoffe enthalten.

8. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffmassen, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyepoxide mit Polyisocyanaten in einer Menge von 0,3 bis 3 Äquivalenten Isocyanatgruppen, sauren Estern Phosphor enthaltender Säuren in einer Menge von 0,1 bis 4 Äquivalenten, gegebenenfalls Füll- und/oder Zusatzstoffe in einer Menge bis zu 500 Gew.-% der Masse der essentiellen Komponente und gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-% Katalysator, bezogen auf die Masse der essentiellen Komponenten, mischt und das Gemisch bei 0 bis 180°C aushärten läßt.

30 9. Verwendung von Kunstharzmassen nach 1 bis 7 für die Herstellung von Füllungen, Formteilen, Beschichtungen und Konstruktionselementen für den vorbeugenden Brennschutz.

35 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Kunstharzmassen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

40 Es ist bereits bekannt, daß durch Umsetzung von Polyepoxiden mit Polyisocyanaten Kunstharze entstehen, die man auf dem Elektrosektor verwenden kann. Solche Kunstharze eignen sich jedoch nicht zur Herstellung flammwidrig ausgerüsteter Formteile, da sie zu stark brennen und nachbrennen.

45 Es ist auch bekannt, daß sich Epoxide mit sauren Estern von Phosphor enthaltenden Säuren unter Bildung von Anlagerungsverbindungen umsetzen können. Solche Anlagerungsverbindungen sind jedoch so hochviskos, insbesondere bei Anlagerungsprodukten auf der Basis von Bisphenol-A-Polyepoxiden, daß ihre Verarbeitung Schwierigkeiten bereitet.

50 Es wurden nun Kunstharzmassen gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie erhältlich sind durch gemeinsame Umsetzung von Polyepoxiden, Polyisocyanaten und sauren Estern von Phosphor enthaltenden Säuren, sowie ein Verfahren zur Herstellung von solchen Kunstharzmassen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Polyepoxide, Polyisocyanate und saure Ester von Phosphor enthaltenden Säuren, gegebenenfalls unter Zusatz von Katalysatoren, Füllstoffen und/oder Zusatzstoffen miteinander umsetzt.

55 Als saure Ester von Phosphor enthaltenden Säuren kommen für die vorliegende Erfindung beispielsweise Ester der verschiedenen Phosphor- und Phosphonsäuren in Frage, die formal mindestens eine P-OH-Gruppe pro Molekül enthalten, wie das z. B. bei Teilestern der Orthophosphorsäure, der Polyphosphorsäure, der Pyrophosphorsäure und der Orthophosphorsäure der Fall ist. Der Alkoholteil solcher Ester kann sich beispielsweise von aliphatischen, aromatischen oder alkylaromatischen Hydroxyverbindungen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen ableiten. Bevorzugt sind hier die Ester von C₂- bis C₁₀-Alkalalkoholen, insbesondere die Ethyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl- und Nonylester, sowie die Ester von C₆- bis C₁₀-Phenolen, insbesondere die Phenyl- und Kresylester.

60 Bei den sauren Estern von Phosphorsäuren kann es sich beispielsweise um Monoalkyl-, und Monoaryl-, Monoaralkyl-, Dialkyl-, Diaryl-, Diaralkyl- oder gemischte Alkyl-Aryl-Ester handeln, bei den sauren Estern von Phosphonsäuren um die genannten Mono-Ester-Typen. Bei den sauren Estern der Phosphorsäure sind die Diester bevorzugt. Als beispielhafte Einzelverbindungen seien genannt: Dibutylphosphat, Phenyl-Kresyl-Phosphat, Dioctylphosphat, Monobutylphosphat, Monononylphosphat und Monokresylphosphat.

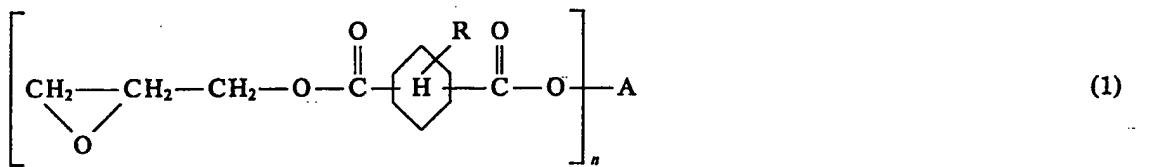
65 Als saurer Ester von Phosphor enthaltenden Säuren kommen auch Verbindungen in Frage, bei denen das acide Wasserstoffatom an der oder den P-OH-Gruppen mit Basen unter Salzbildung umgesetzt worden ist. Es können auch derartige saure Salze in Betracht gezogen werden, d. h. solche Verbindungen, bei denen das acide Wasserstoff an der oder den P-OH-Gruppen nur partiell mit Basen unter Salzbildung umgesetzt worden ist.

Bei den Basen kann es sich um die verschiedenartigsten Basen handeln, beispielsweise um solche, die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen und/oder Phosphor und/oder Schwefel enthaltende Gruppen aufweisen.

Als Polyepoxide kommen für die vorliegende Erfindung z. B. bekannte, vorzugsweise halogenfreie Polyepoxide in Betracht, insbesondere Polyglycidylether. Hier können z. B. genannt werden die Polyglycidylether mehrwertiger Phenole der verschiedensten Art, beispielsweise Polyglycidylether von Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenyldimethylmethan (Bisphenol A), 4,4'-Dihydroxydiphenylethan, 4,4'-Dihydroxydiphenylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Tris-(4-hydroxyphenyl)-methan, Novolaken (d. h. aus Umsetzungsprodukten von ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, in Gegenwart saurer Katalysatoren), Diphenolen, die durch Veresterung von 2 Mol des Natriumsalzes einer aromatischen Oxicarbonsäure mit 1 Mol eines Dihalogenalkans oder Dihalogendialkylethers erhalten wurden (siehe GB-PS 10 17 612) und Polyphephenolen, die durch Kondensation von Phenolen und langketigen, mindestens zwei Halogenatome enthaltenden Halogenparaffinen erhalten wurden (siehe GB-PS 10 24 288).

Weiterhin seien Glycidylether mehrwertiger aliphatischer Alkohole genannt, beispielsweise Glycidylether von 1,4-Butandiol, 1,4-Butendiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Polyethylenglykolen.

Außerdem kommen als Polyepoxide in Frage die Glycidylester mehrwertiger aromatischer, aliphatischer oder cycloaliphatischer Carbonsäuren, beispielsweise Phthalsäurediglycidylester, Terephthalsäurediglycidylester, Tetrahydrophthalsäurediglycidylester, Adipinsäurediglycidylester, Hexahydrophthalsäurediglycidylester, die jeweils gegebenenfalls durch Methylgruppen substituiert sein können, und Glycidylester von Umsetzungsprodukten aus 1 Mol eines aromatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydrids und 1/2 Mol eines Diols oder 1/n Mol eines Polyols mit n Hydroxylgruppen, beispielsweise Glycidylcarbonsäureester der Formel (1)



in der

A für einen mindestens zweiwertigen Rest eines gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder cycloaliphatische Ringe unterbrochenen, aliphatischen Kohlenwasserstoff oder einen mindestens zweiwertigen Rest eines cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs,

R für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen und

n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 6 steht.

Es können auch Mischungen verschiedener Einzelverbindungen, die unter die Formel (1) fallen zum Einsatz gelangen (für weitere Einzelheiten solcher Glycidylcarbonsäureester siehe GB-PS 12 20 702).

In Betracht kommen auch 1,2-Polyepoxide mit mindestens einem tertiären Stickstoffatom pro Molekül, z. B. Bis-(N-epoxipropyl)-anilin, Bis-(N-epoxipropyl)-butylamin, Bis-(N-epoxipropyl)-4-amino-phenylglycidylether, Triglycidylisocyanurat, N,N'-Diepoxypropyloxamid, Triglycidyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dione (siehe DE-OS 29 35 354), Glycidyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dione mit 2 bis 10 Glycidylgruppen (siehe DE-OS 30 27 623), N,N'-Diglycidyl-bis-hydantoinyl-Verbindungen (siehe DE-AS 16 70 690), N,N'-Diglycidylverbindungen von cyclischen Ureiden (siehe GB-PS 11 48 570, DE-PS 22 63 492 und DE-AS 19 54 503), Polyurethandiglycidylether (siehe US-PS 28 30 038, DE-AS 19 47 001 und DE-AS 19 66 182) und Imidgruppen enthaltende Diglycidylester (siehe DE-AS 23 06 403).

Die vorstehenden 1,2-Polyepoxide mit mindestens einem tertiären Stickstoffatom pro Molekül können mit stickstofffreien 1,2-Polyepoxiden, insbesondere mit Polyglycidylethern mehrwertiger Phenole, z. B. des Bisphenol A abgemischt werden. Solche Mischungen können beispielsweise 0,5 bis 80 Gew.-% eines 1,2-Polyepoxids mit mindestens einem tertiären Stickstoffatom pro Molekül und 20 bis 100 Gew.-% eines stickstofffreien aromatischen 1,2-Polyepoxids enthalten.

1,2-Polyepoxide, insbesondere feste 1,2-Polyepoxide, können zur Viskositätserniedrigung mit Reaktivverdünnern, z. B. flüssigen Monoepoxiden (wie Phenylglycidylethern, tert.-Butylphenylglycidylethern und/oder Allyl-glycidylethern) abgemischt werden.

Bevorzugt sind Polyepoxide oder Polyepoxidgemische auf der Basis des Bisphenol-A-bis-glycidylethers und seiner Oligomeren.

Es kommen aber auch Polyepoxide auf der Basis heterocyclischer oder cycloaliphatischer Ringsysteme in Betracht, z. B. Triglycidyl-s-triazin, Triglycidylcyanurat, Triglycidylurazol, aber auch Esterepoxide, z. B. Hexahydrophthalsäurediglycidylester, und Epoxide auf der Basis von Anilin, Diaminodiphenylmethan, N,N'-Dimethylaminodiphenylmethan oder -sulfon.

Als Polyisocyanate kommen für die vorige Erfindung z. B. die aus der Polyurethanchemie bekannten Isocyanate in Frage. Beispielsweise eignen sich aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z. B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, 75-136, beschrieben werden, insbesondere solche der Formel (2)



in der

m für eine Zahl von 2 bis 4, vorzugsweise für 2,0 bis 3,0 und

Q für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen,

für einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen,

5 für einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen oder
für einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen steht.

Beispiele für Polyisocyanate der Formel (2) sind: Ethylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (siehe DE-AS 12 02 785 und US-PS 34 01 190), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4- und/oder -4,4'-diisocyanat, sowie deren mehrkernige höherfunktionellen Derivate, und Naphthylen-1,5-diisocyanat.

15 Ferner kommen beispielsweise in Frage: Triphenylmethan-1,4,4''-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyiso-cyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten werden (siehe GB-PS 8 74 430 und 8 48 671), *m*- und *p*-Isocyanatophenylsulfonyl-isocyanate (siehe US-PS 34 54 606), perchlorierte Arylpolyisocyanate (siehe DE-AS 11 57 601 = US-PS 32 77 138), Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate (siehe DE-PS 10 92 007 = US-PS 31 52 162, DE-OS 25 04 400, 25 37 685 und 25 52 250),
20 Norbornan-diisocyanate (siehe US-PS 34 92 330), Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate (siehe GB-PS 9 94 890, BE-PS 7 61 626 und NL-PS 71 02 524), Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate (siehe US-PS 30 01 973 und DE-PS 10 22 789, 12 22 067 und 10 27 394 und DE-OS 19 29 034 und 20 04 048), Urethan-gruppen aufweisende Polyisocyanate (siehe DE-PS 7 52 261 oder US-PS 33 94 164 und 36 44 457), acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate (siehe DE-PS 12 30 778), Biruretgruppen aufweisende Polyiso-cyanate (siehe US-PS 31 24 605, 32 01 372 und 31 24 605 und GB-PS 8 89 050), durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate (siehe US-PS 36 54 106), Estergruppen aufweisende Polyisocyanate (siehe GB-PS 9 65 474 und 10 72 956, US-PS 35 67 763 und DE-PS 12 31 688), Umsetzungsprodukte der obengenannten Iso-cyanate mit Acetalen (siehe DE-PS 10 72 385) und polymere Fettsäureester enthaltende Polyisocyanate (siehe US-PS 34 55 883).

30 Es ist möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

35 Bevorzugt werden die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z. B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren (= "TDI"), insbesondere die Polyisocyanate vom MDI-Typ, das sind 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und/oder Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate (= modifizierte Polyisocyanate), insbesondere solche modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat oder vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylme-thandiisocyanat ableiten.

40 Monoisocyanate können anteilig, z. B. bis zu höchstens 30 Gew.-%, bezogen auf Polyisocyanat, mitverwendet werden.

45 Die erfindungsgemäßen Kunstharzmassen können gegebenenfalls zusätzliche Füllstoffe enthalten. Beispiele für Füllstoffe sind Schiefermehl, Quarz, Sand, Kaolin, Calciumsilikate, Alumosilikate, Flußspat, wasserfreie Zeolith, Vermikulite, Perlite; Kreiden, Gesteinsmehle, Talcum, Dolomit, Glimmer, Sässolin, Ruß, Koks, Graphit, Blähgraphit, Glas, Holzmehle, Flugaschen, massive und hohle, poröse und schaumartige Perlen aus anorganischem oder organischem Material und Fasern aus Metallen, Mineralien, Gläsern oder organischen Materialien verschiedenster Länge und verschiedensten Querschnitts. Die Verwendung oder Mitverwendung von flammwidrigen Füllstoffen, beispielsweise solchen die Kristallwasser oder Hydratwasser enthalten wie Gips, Glimmermineralien oder Zeolith oder Hydroxide des Magnesiums und insbesondere des Aluminiums verstärken die flammwidrigen Eigenschaften der neuen Kunstharzmassen zusätzlich. Besonders geeignet hierfür sind Calcium, Magnesium- und insbesondere Aluminiumhydroxide, die auch häufig die Reaktionsfähigkeit des erfindungsgemäßen Dreistoffsystems zusätzlich erhöhen. Ein besonders bevorzugter Füllstoff ist Aluminiumhydroxid. Die Verwendung von Aluminiumhydroxid als Füllstoff eignet sich besonders bei der Herstellung von Formkörpern aus den erfindungsgemäßen Kunststoffmassen. Es verbessert dabei nicht nur das Brandverhalten und die rheologischen Eigenschaften sondern auch die Reaktionsfreudigkeit der damit versetzten Reaktionsgemische. Geeignet sind hierfür Aluminiumhydroxid-Typen der verschiedensten Art und Korngröße. Es kann auch vorteilhaft sein, zusätzlich Carbonatfüllstoffe, beispielsweise Kreide oder Borverbindungen, beispielsweise Bortrioxid oder Borsäure zu verwenden.

55 60 Die Menge des gegebenenfalls einzusetzenden Füllstoffs oder der gegebenenfalls einzusetzenden Füllstoffe kann sich nach der von Fall zu Fall gewünschten Viskosität und Verarbeitbarkeit des Reaktionsgemisches richten. Es kann von spritzfähig bis pastenartig und noch steifer eingestellt werden, desgleichen auch fließend oder thixotrop.

65 Die erfindungsgemäßen Kunstharzmassen können weiterhin gegebenenfalls Zusatzstoffe enthalten. Als Zusatzstoffe kommen beispielsweise Melamin, Melamin-, Harnstoff- und/oder Phenolharze, Phosphate, Borate, Titanate, Wolframate, Vanadate, und/oder Silikate in Frage. Melamin kann dabei als solches, d. h. als 2,4,6-Triamino-s-triazin, eingesetzt werden. Es können jedoch auch dessen Umsetzungsprodukte mit Formaldehyd oder durch thermische Kondensation erhältliche Produkte verwendet werden. Ferner ist es möglich, zusätzlich oder

anstatt Melamin oder dessen Umsetzungsprodukten Cyanursäure oder deren Derivate einzusetzen, beispielsweise Cyanamid, Dicyanamid, Dicyandiamid, Guanidin, Salze des Guanidins, Biguanid, Melamincyanurat, Cyanursäuresalze, Cyanursäureester und/oder Cyanursäureamide.

Als Phosphate kommen beispielsweise Ammoniumphosphat, Ammoniumpolyphosphat, Ethyldiaminphosphat und Melaminphosphat in Frage. 5

Weitere Zusatzstoffe können beispielsweise Weichmacher, Polyole, Polyamine, Stabilisatoren und/oder sonstige aus der Polyurethanherstellung und -verarbeitung bekannte Zusatzstoffe sein, sowie Wasser, Konservierungsmittel, Fungizide, Farbstoffe, Gleitmittel, Insektizide und/oder Duftstoffe.

Als Weichmacher oder Modifiziermittel kommen beispielsweise monomere, oligomere oder polymere Stoffe in Frage wie von P-OH-Gruppen freie Ester von beliebigen Phosphorsäuren, Phthalsäureester, Polyester (z. B. auf der Basis von Adipinsäure), Polyurethane (z. B. auf der Basis von Polyester oder Polyethern, gegebenenfalls auch in situ erzeugte) und Polyolefine und Olefincopolymeren (z. B. auf der Basis von Butadien, Isopren und/oder Chloropren). 10

Erfnungsgemäß Kunstharzmassen können außerdem gegebenenfalls bei der Herstellung verwendete Katalysatoren oder deren Folgeprodukte enthalten. Bei der Herstellung erfungsgemäßer Kunstharzmassen ist die Verwendung von Katalysatoren möglich, aber nicht unbedingt erforderlich. Mit Katalysatoren können insbesondere Reaktionen von vorzugsweise überschüssigen Isocyanatgruppen beeinflußt werden. Bei den Katalysatoren kann es sich um auf dem Gebiet der Polyurethanherstellung bekannte Katalysatoren handeln, beispielsweise um cyclische oder lineare tertiäre Stickstoffbasen, Carboxylate, Alkoholate oder sonstige Metallverbindungen, insbesondere des Zinns, Bleis oder der seltenen Erden, Carbodiimidierungskatalysatoren (z. B. Phospholinoxide) und Trimerisierungskatalysatoren (z. B. Alkalihydroxide, Alkali- oder Erdalkalikarbonate, Alkali- oder Erdalkalisalze von schwachen Säuren — beispielsweise Kaliumacetat — oder Amine — beispielsweise tertiäre Amine. 15

Die drei essentiellen Komponenten zur Herstellung erfungsgemäßer Kunstharzmassen (Polyepoxid, Polyisocyanat und saurer Ester von Phosphor enthaltender Säure) reagieren theoretisch so miteinander, daß sich pro Epoxidgruppe eine Isocyanatgruppe und eine P-OH-Gruppe umsetzt. Man kann deshalb diese drei Komponenten in einem solchen Verhältnis zueinander einsetzen, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen ein Äquivalent Isocyanatgruppen und ein Äquivalent P-OH-Gruppen in das Reaktionsgemisch eingebracht werden. 25

Man kann jedoch auch ganz erheblich von diesem Verhältnis abweichen. Beispielsweise kann man pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,3 bis 3 Äquivalente Isocyanatgruppen und unabhängig davon 0,1 bis 4 Äquivalente sauren Ester einer Phosphor enthaltenden Säure in das Reaktionsgemisch einbringen. 30

Setzt man pro Äquivalent Epoxidgruppen mehr als 1 Äquivalent Isocyanatgruppen (als Polyisocyanat) ein, so können zusätzliche Reaktionen ablaufen. Beispielsweise kann mit im Reaktionsgemisch vorhandenem Wasser Kohlendioxid zur Schaumbildung entwickelt werden. Es können auch Trimerisierungen ablaufen und/oder Uretidine, Harnstoffe, Urethane, Biurete und/oder Carbodiimide gebildet werden. 35

Geringere oder größere Mengen von sauren Estern Phosphor enthaltender Säuren, als die äquivalente Menge, ergeben entsprechend geringere oder höhere Einbauraten von Phosphorverbindungen in das entsprechende Polymergerüst. Nicht mehr in das Polymergerüst einbaubare saure Ester Phosphor enthaltender Säuren können z. B. als Weichmacher wirken oder überschüssige Epoxid- oder Isocyanatgruppen abfangen. 40

Die gegebenenfalls in den erfungsgemäßen Kunstharzmassen enthaltenen Füll- und Zusatzstoffe können insgesamt beispielsweise bis zu 500 Gew.-% der Masse ausmachen, die sich aus den drei essentiellen Komponenten ergibt. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Füll- und Zusatzstoffen insgesamt 50 bis 200 Gew.-% der Masse, die sich aus den drei essentiellen Komponenten ergibt. 45

Die Anteile einzelner Füll- und Zusatzstoffe können in weiten Grenzen schwanken und entsprechen im allgemeinen den auf diesem Gebiet der Technik üblichen und der damit erzielbaren Effekte. Beispielsweise können Füllstoffe, insbesondere wasserhaltige Füllstoffe, in Mengen von 10 bis 300 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Massen der drei essentiellen Komponenten vorhanden sein. Weichmacher und/oder Modifiziermittel werden gegebenenfalls in solchen Mengen eingesetzt, daß die gewünschte Fließfähigkeit der Reaktionsgemische, der gewünschte Weichmachungeffekt und/oder die gewünschte Biegefesteitgkeit der fertigen Produkte erreicht wird. Katalysatoren können beispielsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 Gew.-% eingesetzt werden, jeweils bezogen auf die Summe der Massen der drei essentiellen Komponenten. 50

Aus den drei essentiellen Komponenten und gegebenenfalls Füll- und/oder Zusatzstoffen kann man durch einfaches Mischen und Aushärtenlassen, beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 180°C, vorzugsweise 20 bis 120°C, erfungsgemäß Kunstharzmassen herstellen. Der Zeitbedarf für die Aushärtung ist im allgemeinen relativ kurz und wird kürzer mit steigenden Anteilen von sauren Estern Phosphor enthaltener Säuren im Reaktionsgemisch. Er liegt im allgemeinen zwischen einigen Minuten und einigen Stunden, z. B. zwischen 5 Minuten und 12 Stunden. 55

Die Herstellung der Kunstharzmassen erfolgt vorzugsweise so, daß man in einer Stufe alle Einzelkomponenten zusammenbringt. Im allgemeinen können dabei, auch bei relativ hohen Anteilen saurer Ester von Phosphor enthaltender Säuren Viskositätsbereiche eingehalten werden, die für eine technische Verarbeitung und gegebenenfalls Formgebung geeignet sind. 60

Überraschend ist, daß die meisten Abmischungen von sauren Estern von Phosphor enthaltenden Säuren mit Polyepoxiden bei Temperaturen bis zu 40°C gelagert werden können, ohne daß eine besonders ausgeprägte Härtungsreaktion beobachtet wird. Außerdem ist überraschend, daß praktisch alle Abmischungen von sauren Estern von Phosphor enthaltenden Säuren mit Polyisocyanaten ohne weiteres bei Temperaturen bis zu 50°C gelagert werden können, ohne daß eine Härtungsreaktion beobachtet wird. Ausgeprägte Härtungsreaktionen treten bei den vorgenannten beiden Abmischungen erst bei Temperaturen über 50°C auf oder, wenn alle drei für die erfungsgemäß Kunstharzmassen notwendigen Komponenten zusammengebracht werden. Man kann 65

deshalb beispielsweise auch zunächst saure Ester von Phosphor enthaltenden Säuren mit Polyepoxiden und gegebenenfalls Füll- und/oder Zusatzstoffen abmischen und aus solchen Mischungen, gegebenenfalls nach beliebig langer Zwischenlagerung bei Temperaturen unter 40°C, durch Zusatz von Polyisocyanat, gegebenenfalls zusammen mit Füll- und/oder Zusatzstoffen und/oder Katalysatoren, erfundungsgemäße Kunstharzmassen herstellen. Man kann auch zunächst P lyisocyanat mit sauren Estern Phosphor enthaltender Säuren mischen und, gegebenenfalls nach beliebig langer Zwischenlagerung Polyepoxide zusetzen.

Vorzugsweise wird in technischem Maßstab ein Gemisch aus Polyepoxid, Füllstoffen und gegebenenfalls saurem Ester einer Phosphor enthaltenden Säure und weiteren Zusatzstoffen als eine Komponente vorgemischt und dann mit Polyisocyanat, das gegebenenfalls auch mit den Phosphorsäureestern abgemischt sein kann, vermischt und z. B. in die zu verschließenden Hohlräume eingefüllt, auf die zu beschichtenden Substrate aufgebracht oder in offene oder geschlossene, beheizte oder unbeheizte Formen eingebracht. Die Aushärtung der Gemische kann gegebenenfalls unter Aufschäumen erfolgen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 120°C.

Aus den erfundungsgemäßen Reaktionsgemischen hergestellte Formteile verkohlen bei Beflammen unter Volumenzunahme (Intumeszenz) ohne abzutropfen, und bei Entfernung der Flamme brennen sie nicht oder nur kurzzeitig unter relativ geringer Rauchentwicklung nach. Die entstehende Kohle ist porös und sehr fest, was die erfundungsgemäßen Harze in besonderem Maße zum vorbeugenden Brandschutz von Stahlkonstruktionen, die hohen Flammenerosionen ausgesetzt sein können (z. B. Behältern, Regeleinrichtungen, Düsen und Kabeltrassen) geeignet macht.

Mit den erfundungsgemäßen Kunstharzmassen lassen sich ebenso poröse oder massive, verstärkte oder unverstärkte Halbzeuge herstellen, beispielsweise Planbretter, Profile, Rohrhalbschalen oder Behälter. Man kann auch aus üblichen metallischen, organischen oder anorganischen Werkstoffen bestehende Halbzeuge mit den erfundungsgemäßen Kunstharzmassen beschichten und damit flammwidrig ausstatten. Derartige Beschichtungen können z. B. durch Bießen, Tauchen oder vorzugsweise Versprühen, gegebenenfalls in Kombination mit Glasfasern oder anderen Fasern, nach üblichen Verarbeitungstechniken aufgebracht werden. Es können jedoch auch Tränk- oder Wickelverfahren zur Anwendung gelangen oder die sogenannte Prepregtechnik, indem man z. B. Glasfasermatte mit den erfundungsgemäßen Kunstharzmassen tränkt oder beschichtet, diese dann bei Temperaturen unter 30°C, vorzugsweise unter 15°C hält, um die Reaktion zu verzögern, und die so vorbehandelte Glasfasermatte dann unter Erhitzen auf Temperaturen, beispielsweise auf solche über 50°C, vorzugsweise auf Temperaturen von 80 bis 150°C verformt, und gegebenenfalls unter Druck härtet.

Die neuen Kunstharzmassen werden bevorzugt für die Herstellung von Füllungen, Formteilen, Beschichtungen und Konstruktionselementen für den vorbeugenden Brandschutz verwendet. Vorzugsweise werden die erfundungsgemäßen Kunstharzmassen als Gießmassen eingesetzt, z. B. zur Herstellung von Formteilen mit Feuerwiderstandsfähigkeit im Hoch- und Tiefbau, auf dem Elektrosektor, im Flug- und Fahrzeugbau und im Verkehrswesen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu beschränken. Die angegebenen Teile und Prozente sind Gewichtsanteile und Gewichtsprozente, sofern nichts anderes gesagt ist.

Beispiele

In den folgenden Beispielen wurden folgende Ausgangsmaterialien eingesetzt (Molgewichte wurden an den technischen Produkten osmotisch bestimmt):

Polyepoxide

- 45 A Bisphenol-A-bisglycidylether, Molgewicht ca. 400 (Lekutherm® X 20 der Bayer AG).
- B technisches Anilin-Diepoxid (Lekutherm® X 50 der Bayer AG), Molgewicht ca. 180.
- C Hexahydrophthalsäure-bis-glycidylester, Molgewicht ca. 380 (Lekutherm® X 100 der Bayer AG).

Polyisocyanate

- 50 A technisches MDI (Desmodur® 44 V der Bayer AG), Molgewicht ca. 300.
- B technisches Toluylendiisocyanat (Desmodur® T 80 der Bayer AG), Molgewicht ca. 174.

Saure Phosphorsäureester (P-Ester):

- 55 A technisches Dibutylphosphat, Molgewicht ca. 210.
- B technisches Monokresylphosphat, Molgewicht ca. 200.

Füllstoffe

- 60 A Aluminiumhydroxid (Apyral® B 2 der Bayer AG).
- B Aluminiumhydroxid (Apyral B 120 der Bayer AG).
- C Kreide (Calcidar® 40 Fa. Omya, K`ln).
- D Neutrales Ethyldiaminphosphat.
- E Melamin.
- F Wasserfreier Zeolith (Baylith® T der Bayer AG).
- G CaSO₄ · 2 H₂O (Gips).
- H Kurzglasfasern 1 bis 3 mm Schnittlänge.

Katalysatoren

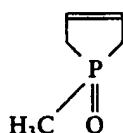
A Zinnoctoat.

B 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.

C 5%ige Lösung von Kaliumacetat in Diglyk L

D Cyclischer Phospholinoxid-Katalysator der Formel

5



10

Molgewicht ca. 116.

15

Beispiel 1

2 Teile Polyepoxid A und 1 Teil P-Ester A wurden gemischt und bei 20°C 2 Monate gelagert. Es resultierte eine Viskositätsverhöhung von weniger als 30%. 2 Teile Polyisocyanat A und 1 Teil P-Ester A wurden bei 20°C 2 Monate gelagert. Es resultierte eine Viskositätsverhöhung von weniger als 5%.

20

Beide Mischungen wurden danach gut miteinander verrührt und in eine Plattenform gegossen. Bei 20°C war das Material nach 12 h soweit erstarrt, daß es entformt werden konnte. Nach 60 Tagen Lagerung bei 20°C wurde eine Schlagzähigkeit von 1KJ/m² sowie eine Biegefestigkeit von 25 N/mm² gemessen.

25

Beispiel 2

25

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, die Ausgangsmischungen wurden jedoch 3 Tage bei 45°C gehalten, ohne daß sie ihre Fließfähigkeit verloren. Dann wurden sie gemischt und bei 80°C in 10 h ausgehärtet. Die Biegefestigkeit wurde mit 33 N/mm² und die Schlagzähigkeit mit 1,6 KJ/m² bestimmt.

30

Beispiel 3

30

100 Teile Polyepoxid A, 100 Teile Polyisocyanat A, 100 Teile P-Ester A, 200 Teile Füllstoff A, 1 Teil Katalysator B und 1 Teil Wasser wurden zu einer gießfähigen Masse gut verrührt, diese in eine Becherform eingegossen und bei 20°C unter Aufschäumen ausgehärtet. Man erhielt einen Hartschaum mit einer Dichte von ca. 200 g/L, der in der Flamme eines Bunsenbrenners unter Verkohlung sein Volumen erhöhte, d. h. Intumszenz zeigte, und nach Entfernen der Flamme erlosch.

35

Beispiel 4

40

100 Teile P-Ester A wurden mit 300 Teilen Füllstoff A gut verrührt. Dann fügte man 100 Teile Epoxid A hinzu, verrührte zu einem Teig, der bei 18°C lagerstabil, d. h. knetbar blieb. In diesen Teig wurden 100 Teile Polyisocyanat A eingemischt, so daß bei 20°C ein fließfähiger Brei entstand. Dieser Brei wurde flächig auf einer Walze in eine Glasfasermatte von je 600 und 1200 g/m² eingearbeitet, so daß etwa gleiche Gewichtsmengen Glas und Reaktionsgemisch in dem entstehenden Prepregteil enthalten waren. Das so hergestellte Halbzeug wurde nach 2-wöchiger Lagerung bei 15°C in einer Presse bei 140°C zu einem Formteil in Gestalt eines Suppentellers verformt und in 10 Minuten ausgehärtet. Man erhielt jeweils ein festes schlagzähnes Formteil, das bei Beflammen mit dem Bunsenbrenner nicht entzündet wurde oder bei Entfernen der Brennerflamme sofort verlor.

45

Beispiel 5

50

In die Mischung gemäß Beispiel 1 wurden noch 15 Teile Füllstoff F eingearbeitet, dann wurde die Mischung zu Platten verformt. Bei 20°C wurden die massiven Platten nach 12 h entformt und bei 150°C 10 Minuten in der Presse nachgehärtet. Das so erhaltene Plattenmaterial hatte eine Biegefestigkeit von 44 N/mm² und einen Martensgrad von 105°C. Aus solchen Platten wurden Streifen mit einem Querschnitt von 6 x 6 mm geschnitten und in einem Abstand von 80 mm mit zwei Klemmen waagerecht eingespannt. In die Mitte dieser Strecke wurde ein Erdgas-Flächenbrenner gestellt (ca. 4 cm²), so daß die Spitze der blauen Flammenkegel etwa die Unterseite des eingespannten Probestreifens berührten. Nach einer Minute Brenndauer wurde die Flamme abgestellt. Es wurde kein Nachbrennen des Prüfstabes beobachtet. Dann wurde die Flamme sofort wieder angestellt. Der Prüfstab schäumte an der beflammteten Stelle etwa auf das Doppelte seines Querschnittes auf ohne dabei durchzuhängen oder abzuschmelzen. Nach 10 Minuten wurde die Flamme gelöscht. Es hatte sich eine feste Kruste von carbonisiertem Material gebildet. Der Prüfstab zerfiel beim Entnehmen aus der Haltevorrichtung nicht.

55

60

Beispiel 6

65

Es wurde eine Mischung hergestellt aus 100 Teilen Polyepoxid A, 100 Teilen P-Ester A und 100 Teilen Polyisocyanat A. Diese Mischung wurde in eine Rohrform gegeben und beobachtet, wann die Oberfläche des

OS 36 22 210

offenen Rohrquerschnittes bei 25°C klebfrei ausgehärtet war. Das gleiche wurde mit Mischungen gemacht, die nur 50 und 75 Teile P-Ester enthielten. In Abhängigkeit von der steigenden Menge an eingesetztem P-Ester lagen die Klebfreizeiten bei 6, 4 und 2 h. Durch Zusatz von Füllstoff A in Mengen von 200 Teilen halbierten sich die Klebfreizeiten.

5

Beispiele 7 bis 18

Die in Tabelle 1 aufgeführten Mischungen wurden bei 20°C frisch hergestellt und in einer Zylinderform aus Polyethylen bei 50°C ausgehärtet. Das entstandene Muster stellte nach Entformung einen Zylinder mit 3 cm Durchmesser dar. Davon wurden 6 mm dicke Scheiben abgeschnitten und auf einem Drahtsieb liegend von oben mit einem Bunsenbrenner 1 Minute beflammt. In allen Fällen verlosch die Flamme am Kunstharz in weniger als 10 Sekunden nach Entfernen der Flamme. Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, wenn die Beflammmung über 3 Minuten durchgeführt wurde. In allen Fällen wurde auch ein Aufschäumen des Materials im Beflammmungsreich beobachtet. Es fand kein Abschmelzen oder brennendes Abtropfen statt.

10

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

	Beispiel Nr.												
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	5
Polypoxid (Teile)													
A	100	50	50	100	100	100	100	150	100	90	50		
B		50								10		50	10
C			50										
Polyisocyanat (Teile)													
A	100	300	60	100	100	100	100	100	130	110	50		
B			40		100								15
P-Ester (Teile)													
A	100	80	70	100	150	200	100	100	100	100	50	50	
B		20	50							10			20
Füllstoff (Teile)													
A		100	30	200	200	200	100		100		100	100	
B	50	50								20			
C			100				50	50	100		50	50	25
D	50						100			100			
E	50				50		100						
F	15	15	15	15		25	15			30	4	4	
G					100		25			80			30
			50		20								
Katalysatoren (Teile)													
A		1			1			1					
B	1							2		2			35
C									15				
D					2								
Wasser (Teile)								1					40
TiO ₂ -Weißpigment (Teile)		20	20					15		20			
Fe ₂ O ₃ -Rotpigment (Teile)	5			10				5					45

Bemerkungen zu Beispielen 10 bis 18:

10: Bei Beflammung keramisierendes Material.
 11: Schaumstoff, Raumgewicht 160 kg/m³.
 12: Flexibles Endprodukt.
 13: Besonders flammfest, kein Nachbrennen.
 14: Schaumstoff, Raumgewicht 200 kg/m³.
 15: Poröses Material.
 16: Besonders festes Carbonisierungsprodukt.
 17: Bei Beflammung: Ausbildung eines stabilen keramisierenden Intumeszenschaumes.
 18: Aushärtung unter Erwärmung nach 3 h, bei Beflammung wie 17.

Beispiel 19

100 Teile Polyepoxid A, 150 Teile P-Ester A, 120 Teile Polyisocyanat A, 20 Teile Füllstoff F, 200 Teile Füllstoff A, 100 Teile Füllstoff C, 30 Teile Füllstoff H und 50 Teile Füllstoff D wurden gut vermischt und auf eine frisch gesandstrahlte 2 mm dicke Stahlplatte (50 x 50 cm) in einer Schichtdicke von 2 cm aufgetragen.

Nach dem Aushärten wurde die Platte bei 20°C 6 Wochen gelagert und dann in eine Kleinbrandkammer eingebaut. Flammenseitig befand sich die Beschichtung, außenseitig das rückwärtige Stahlblech, an dem die Beschichtung ausgezeichnet haftete. Auf dem Stahlblech wurden Temperaturmeßfühler im Fünfermuster angebracht, dann wurde die Brandkammer so stark beheizt, daß deren Innentemperatur nach 7,5 Minuten 1000°C und nach 10 Minuten 1000°C betrug und dies Temperatur gehalten wurde. Der Mittelwert der Rückseitentemperatur lag nach 60 Minuten bei 130°C, nach 90 Minuten bei 143°C und nach 120 Minuten bei 158°C.

Beispiel 20

Das Material aus Beispiel 18 wurde pulverisiert, im Verhältnis 1 : 1 mit auf 8 bis 10 mm Länge geschnittenen Glasfasern vermischt und auf einer beheizten Presse bei 160°C unter 55 bar zu einer 6 mm dicken Platte verpreßt. Es resultierte eine steife Platte, die bei Beflammlung nur verkohlte, nicht aber brannte oder nachbrannte. In eine Kleinbrandkammer, die gemäß DIN 4102 gefahren wurde, wurde diese Platte mit den Maßen 30 × 30 cm eingebaut und beflammt. Die nach Fünfermuster auf der Plattenrückseite gemessene Durchschnittstemperatur erreichte nach 40 Minuten erst ca. 4000°C. Dann wurde die Platte ausgebaut und begutachtet. Flammenseitig war die Platte unter Ausbildung eines Carbonisierungsschaumes (Intumescenz) auf etwa 2,5 cm Dicke aufgeschäumt und an den exponierten Außenschichten hatte sich eine feste keramisierte Deckschicht gebildet.

Beispiel 21

5 Teile Füllstoff F, 50 Teile Füllstoff A, 50 Teile Ammoniumpolyphosphat und 25 Teile Glasfaser schnitt (8 bis 10 mm Länge) wurden auf einem Knet器 mit 50 Teilen Polyepoxid A, 50 Teilen P-Ester A und 50 Teilen Polyisocyanat A gut vermischt. Dann wurde das Material auf eine Polyolefinunterlage zu einer 8 mm dicken Platte ausgeformt. Diese Platte hatte sich nach ca. 30 Minuten bei 60°C verfestigt und wurde nunmehr bei 15°C aufbewahrt. Nach 14 Tagen wurde die Platte auf einer beheizbaren Presse bei 160°C und 80 bar zu einem Relaiskasten verpreßt. Dieser Kasten wurde von außen mit der Flamme eines Ölfeuerstcks beaufschlagt. In der Flamme verformte sich der Kasten nicht und brannte, als die Flamme nach 10 Minuten entfernt wurde nicht nach. Nach dieser Zeit war die Innenseite des Kastens praktisch unverändert; außenseitig hatte sich unter Aufschäumen auf ca. 2 cm Dicke eine feste und der Flammenerosion widerstand bietende Isolationsschicht gebildet.

Beispiel 22

Zu 360 g Lekutherm® X 18 (= Polyepoxid der Bayer AG, Basis: Bisphenol A) wurden bei 100°C 420 g Dibutylphosphat gegeben und auf dieser Temperatur gehalten, bis die Säurezahl unter 3 gefallen war. Man erhielt ein Addukt der OH-Zahl 125 mit einer Viskosität von 410 000 mPa.s (25°C).

Beispiel 23

156 g des Adduktes aus Beispiel 22 wurden mit 50 g technischem MDI (Desmodur® 44 V 20 der Bayer AG) verrührt und bei 100°C für 1 h angehärtet. Man erhielt ein hellbraunes, fast blasenfreies Hartharz mit Intumescenz-eigenschaften.

Beispiel 24

360 g Polyepoxid C und 420 g P-Ester A wurden auf 100°C erwärmt, bis die Säurezahl unter 5 gefallen war. Man erhielt ein Addukt mit einer OH-Zahl von 150 und einer Viskosität von 34 000 mPa.s (25°C).

Beispiel 25

78 g des Addukts aus Beispiel 24 und 25 g Desmodur 44® V 20 (= Polyisocyanat der Bayer AG) wurden verrührt und bei 100°C für 1 h gelagert. Man erhielt nach Abkühlen ein hellbraunes Hartharz mit intumensierenden Eigenschaften.

Beispiel 26

1260 g Polyepoxid Lekutherm® X 60 der Bayer AG und 1260 g Dibutylphosphat wurden auf 110°C erwärmt, bis die Säurezahl 1 betrug. Man erhielt ein Addukt der OH-Zahl 150 mit der Viskosität 76 000 mPa.s (50°C).

Beispiel 27

164 g des Addukts nach Beispiel 26 und 50 g MDI-Polyisocyanat der Bayer AG (Desmodur® 44 V 20) wurden für 1 h auf 100°C erwärmt. Es resultierte ein hellbraunes Hartharz mit intumescierenden Eigenschaften.

Beispiel 28

Es wurden verrührt: 200 Teile Polyepoxid A, 250 Teile P-Ester A, 100 Teile Füllstoff A, 200 Teile Füllstoff C, 30 Teile Trockenmittel (Baylit® T der Bayer AG) 200 Teile Graphit und 250 Teile Polyisocyanat A.

Die Mischung wurde 1 cm dick auf eine frisch gesandstrahlte Platte aus Stahlblech (Dicke 2 mm) aufgetragen. Nach 10 h war die Beschichtung bei guter Haftung hart und fest geworden.

Nach 14 Tagen Lagerzeit wurde die Platte in eine Kleinbrandkammer eingebaut und beschichtungsseitig gemäß DIN 4102 beflammt. Nach 1 h Beflammlungsdauer war die Durchschnittstemperatur des Stahlblechs noch unter 350°C. Nach Ausbau der Platte zeigte sich, daß die Beschichtung in einen guthaftenden carbonisierten porösen Isolator mit ca. 4 cm Dicke übergegangen war.